

ÉTUDE DE LA CORROSION DU CUIVRE PAR MICROELECTROCHIMIE : COMPARAISON ENTRE MICROELECTRODE ET MICROCELLULE.

M. Sánchez^{1,2,3}, M. C. Alonso¹, J. Gamby^{2,3}, H. Perrot^{2,3}, D.
Rose^{2,3}, et V. Vivier^{2,3}

¹ *Institut « Eduardo Torroja » des Sciences de Construction (IETcc –
CSIC) – C/ Serrano Galvache 4, 28033 Madrid, Espagne*

² *UPR 15 du CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques,
, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05*

³ *Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 05*

Résumé : Ce travail présente la comparaison de mesures électrochimiques réalisées à l'aide d'une microcellule et de microélectrodes conventionnelles. Des mesures de voltamétrie cyclique et d'impédances électrochimiques ont été réalisées sur des électrodes de cuivre pur, électrode classique couplée à des capillaires et microélectrodes, au potentiel de corrosion dans une solution NaCl 0,1 M,

La comparaison entre ces deux types de mesure apporte des informations relatives à leurs sensibilités et limitations. En particulier, le domaine des basses fréquences du diagramme d'impédance est sensible à la géométrie de la microcellule ainsi qu'au positionnement relatif des électrodes.

1. Introduction

L'utilisation des mesures d'impédance électrochimique est courante et bien adaptée pour l'étude de la corrosion de métaux. Cette technique est normalement utilisée pour obtenir des informations sur la cinétique des processus chimiques et électrochimiques à partir de mesures moyennées sur toute la surface de l'électrode. Cependant, la détection d'un évènement élémentaire comme par exemple une piquûre est parfois difficile et la corrélation entre le signal électrique et la position de l'évènement élémentaire sur l'électrode est généralement impossible [1]. Afin d'améliorer la résolution spatiale pour les études de corrosion, différentes techniques locale, mettant en œuvre l'électrochimie, ont été développées [2-5]. En particulier, des mesures en microcellule [7-10] permettent d'isoler une très petite portion de la surface d'une électrode pour étudier son comportement électrochimique. Cela se rapproche du cas usuel des microélectrodes pour lesquelles une surface métallique, très petite (de l'ordre de quelques dizaines de micromètres carré), est directement immergée dans l'électrolyte placé dans une cellule classique à deux ou trois électrodes [7, 11].

Ces dernières décennies, de nouveaux dispositifs micro- et nano-électrochimique ont été développés, en particulier avec l'emploi de microcapillaires comme microcellules électrochimiques [8, 10]. Cependant, le développement de cette technique reste relativement confidentiel et seulement quelques articles concernent les applications à la corrosion [12-15]. Un des problèmes de cette approche, outre la préparation de la microcellule proprement dit, est la géométrie particulière que forme le microcapillaire avec l'échantillon et son influence sur la mesure électrochimique [14-15].

Dans ce travail, une étude comparative entre deux configurations différentes a été réalisée en caractérisant le cuivre en milieu NaCl comme système modèle. Le premier dispositif est une microélectrode de cuivre immergée en solution et le second est constitué d'un microcapillaire positionné à la surface d'une électrode massive de cuivre. Différentes tailles d'électrode et de microcapillaires ont été retenues afin de comparer les résultats expérimentaux.

2. Partie expérimentale

La corrosion du cuivre a été étudiée dans une solution de chlorure de sodium 0,1 M par spectroscopie d'impédance électrochimique. La comparaison entre la mesure globale sur une électrode massive et les mesures locales a été considérée. Les mesures globales ont été réalisées sur une électrode de cuivre de 5 mm de diamètre, isolée latéralement avec une peinture cathaphorétique (PGG W771+W978) et moulée dans une résine époxyde. Avant chaque mesure électrochimique, l'électrode est polie avec du papier abrasif (P1200) et nettoyée avec de l'eau déminéralisée.

Les microélectrodes de cuivre ont été préparées à partir de fils de cuivre de différents diamètres (60 et 80 μm) suivant un protocole expérimental similaire à celui utilisé pour la préparation d'une électrode de plus grand diamètre. La surface latérale de l'UME (Ultra MicroElectrode) est isolée par la peinture cataphorétique puis, l'électrode est moulée dans une résine epoxyde dans un capillaire en verre. La surface est polie avec du papier abrasif (P1200) et nettoyée avec de l'eau déminéralisée.

Les mesures locales ont été réalisées avec une microcellule électrochimique mise au point dans le laboratoire (figure 1).

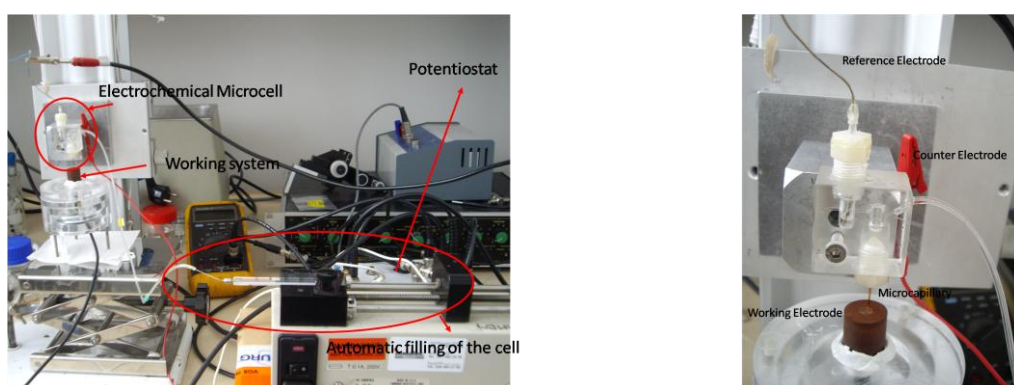


Figure 1. Gauche – montage pour les mesures électrochimiques avec la microcellule électrochimique. Droite – détails de la microcellule avec les trois électrodes.

La microcellule combine un microcapillaire en verre qui contient l'électrolyte, la contre-électrode en platine (fil de 0,1 mm de diamètre) et une électrode de référence (fil d'argent de 1 mm de diamètre avec un dépôt de chlorure d'argent [16]). Différents types de microcapillaires ont été testés pour réaliser la microcellule : deux capillaires commerciaux de différents diamètres (300 et 500 μm) ayant subi un traitement de surface avec des silanes et des capillaires en verre préparé au laboratoire par étirement d'une pipette Pasteur. Pour ces

derniers, le diamètre obtenu est d'environ 250 μm . L'électrode de travail est la même électrode de cuivre que celle utilisée pour les mesures globales.

Une cellule électrochimique classique à trois électrodes a été employée pour toutes les mesures d'impédance électrochimique. Pour la mesure globale et la mesure locale avec les microélectrodes, un fil de platine de 1,6 mm de diamètre sert de contre électrode et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée. Pour les mesures avec la microcellule, la contre électrode (fil de platine 0,1 mm diamètre) et l'électrode de référence (fil d'argent 1 mm diamètre avec un dépôt de chlorure) sont placées dans la microcellule. Dans ce dernier cas, la distance entre la contre électrode et l'électrode de travail a une influence non négligeable sur la réponse du système. Deux cas limites ont été considérés : une grande distance entre l'électrode de travail et la contre électrode et une faible distance.

Toutes les mesures d'impédance électrochimiques ont été réalisées au potentiel de circuit ouvert avec un potentiostat fabriqué au laboratoire permettant la mesure de grandes impédances sur tout le domaine de fréquence habituellement exploré. La perturbation et les mesures sont réalisées avec une carte d'acquisition analogique/numérique (National Instrument) piloté par un logiciel développé au laboratoire.

3. Résultats et discussion

3.1. Mesure de l'impédance électrochimique globale

Les diagrammes de l'impédance électrochimique globale sont représentés dans le plan de Nyquist et de Bode au potentiel de corrosion ($E = -0,150 \text{ V}_{\text{SCE}}$) sur la figure 2. A ce potentiel, la dissolution du cuivre en cuivre monovalent avec la formation d'un film de CuCl a été établie [17]. Ce diagramme est similaire aux résultats de la littérature, la partie linéaire haute fréquence correspond à la diffusion des espèces dans le film de CuCl .

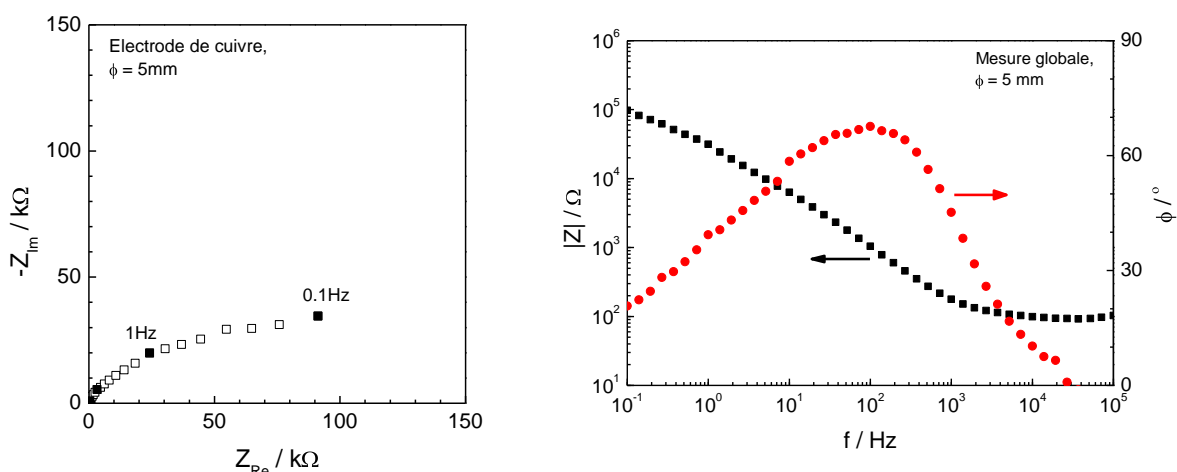


Figure 2 : Mesure globale de l'impédance électrochimique d'une électrode de cuivre de 5 mm de diamètre dans NaCl 0,1 M. Gauche – Représentation de Nyquist, Droite – Représentation de Bode.

3.2. Mesure locale de l'impédance électrochimique avec des microélectrodes de cuivre.

La figure 3 présente les diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et de Bode au potentiel de corrosion ($E = -0,110 \text{ V}_{\text{SCE}}$) pour les deux microélectrodes de différents diamètres.

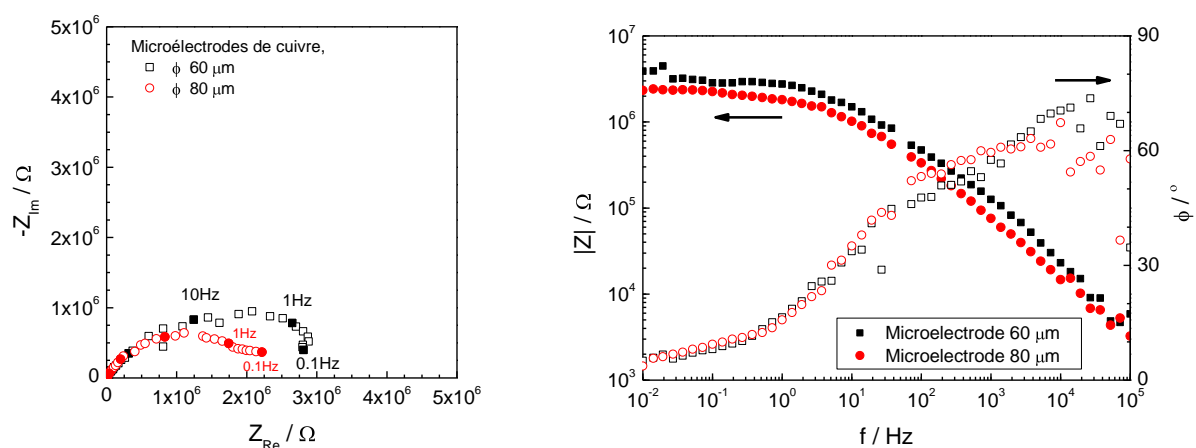


Figure 3. Mesures de l'impédance de microélectrodes de différents diamètres en cuivre dans NaCl 0,1 M. Gauche – Diagrammes de Nyquist, Droite – Diagrammes de Bode.

Une réponse similaire est observée pour les deux microélectrodes, avec un transfert de charge rapide dans le domaine des hautes fréquences suivi d'une diffusion en moyennes et basses fréquences. Le déphasage est indépendant de la taille de la microélectrode utilisée. Par contre, l'influence de la taille de la microélectrode est observée sur les valeurs du module de l'impédance électrochimique. Dans le domaine des hautes fréquences, la perturbation ne modifie la concentration des espèces électroactives dans le film que sur une très faible distance (plus petite que les dimensions de la microélectrode). Dans ces conditions, les phénomènes de bord de la microélectrode peuvent être négligés, la diffusion peut être décrite comme un processus monodimensionnel et le courant est proportionnel à la surface. Expérimentalement, le rapport des modules de l'impédance $|Z|_{80}/|Z|_{60}$ pour des fréquences supérieures à 1000 Hz est d'environ 0,6, valeur en très bon accord avec le rapport des surfaces $S_{60}/S_{80} = 0,56$ calculé à partir des rayons des microélectrodes utilisées. Inversement, dans le domaine des plus basses fréquences, les effets de bords de la microélectrode ne sont plus négligeables car la diffusion est hémisphérique. Dans ces conditions le courant est proportionnel au rayon de la microélectrode. Expérimentalement, le rapport $|Z|_{80}/|Z|_{60}$ est estimé à environ 0,70, ce qui est la encore en très bon accord avec le rapport des rayons $r_{60}/r_{80} = 0,75$.

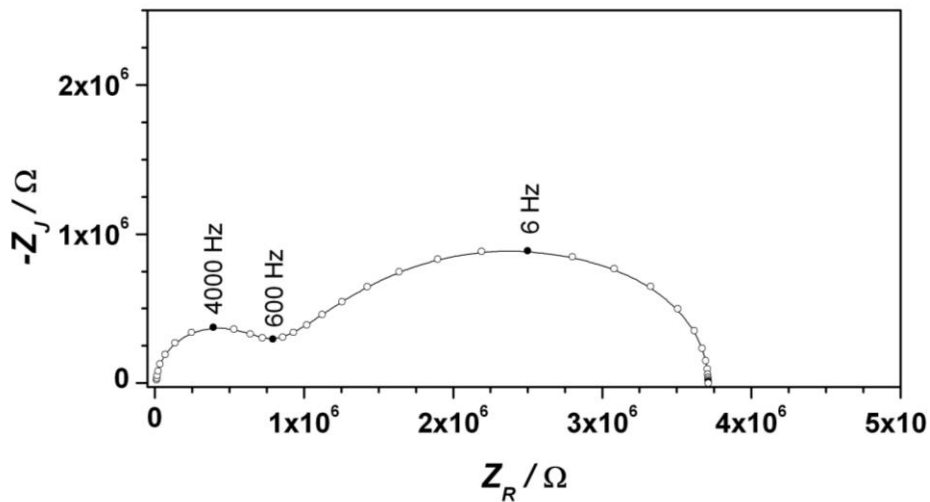


Figure 4. Simulation de l'impédance de une microélectrode de $10 \mu\text{m}$ de diamètre avec un coefficient de diffusion $D = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en contrôlant l'épaisseur de la couche de diffusion.

A titre de comparaison, la figure 4 reporte un diagramme d'impédance électrochimique calculé dans le cas d'un système rédox en solution avec une épaisseur de la couche de Nernst contrôlée. Les paramètres pour ce calcul ont été choisis afin de pouvoir identifier les différents processus et de les associer aux constantes de temps observées expérimentalement. La partie HF met en évidence une boucle capacitive correspondant au transfert de charge alors que la partie BF est caractéristique de la diffusion. Qualitativement, les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec ceux du calcul.

3.3. Mesure locale de l'impédance électrochimique de cuivre avec la microcellule.

Pour l'étude de la corrosion du cuivre par mesure de l'impédance électrochimique avec la microcellule, l'influence de deux paramètres a été considérée : le diamètre du microcapillaire et la distance entre la contre électrode et l'électrode de travail.

La figure 5 (gauche) donne des exemples de diagrammes de Nyquist pour les deux microcapillaires commerciaux de différents diamètres (avec un traitement "silanes"). Indépendant du diamètre du capillaire utilisé, la réponse de la mesure d'impédance pour la corrosion du cuivre avec la microcellule permet de distinguer le processus de transfert de charge et la diffusion dans espèces électrogénérées dans la couche de CuCl. Les deux diagrammes obtenus sont homothétiques l'un de l'autre indiquant un simple rapport de surface entre les deux expériences.

La figure 5 (droite), donne des exemples de diagrammes de Nyquist pour deux microcapillaires de diamètre similaires ($\phi \approx 300 \mu\text{m}$) mais avec des distances différentes entre la contre électrode et l'électrode de travail. L'augmentation de la distance entre la contre électrode et l'électrode de travail s'accompagne d'un glissement en fréquence. De plus, certains résultats de la littérature suggèrent l'apparition d'une boucle dans le domaine des hautes fréquences associée au microcapillaire [15]. Les résultats que nous avons obtenus dans cette étude de la corrosion du cuivre ne montrent pas cette influence HF. Enfin, la modélisation de la mesure de l'impédance électrochimique dans une configuration microcellule (en ne considérant que le processus de diffusion dans un film d'épaisseur constante) est reportée sur la figure 6. L'influence de la taille du microcapillaire (figure 6 – gauche) est en bon accord avec les résultats expérimentaux : lorsqu'on augmente la taille du

capillaire, le courant augmente et le module de l'impédance électrochimique diminue. L'influence de la distance électrode de travail – contre électrode est reportée sur la figure 6 (droite). Deux comportements sont clairement mis en évidence : le glissement en fréquence lorsque la distance entre les deux électrodes est modifiées, et l'amplitude de l'impédance.

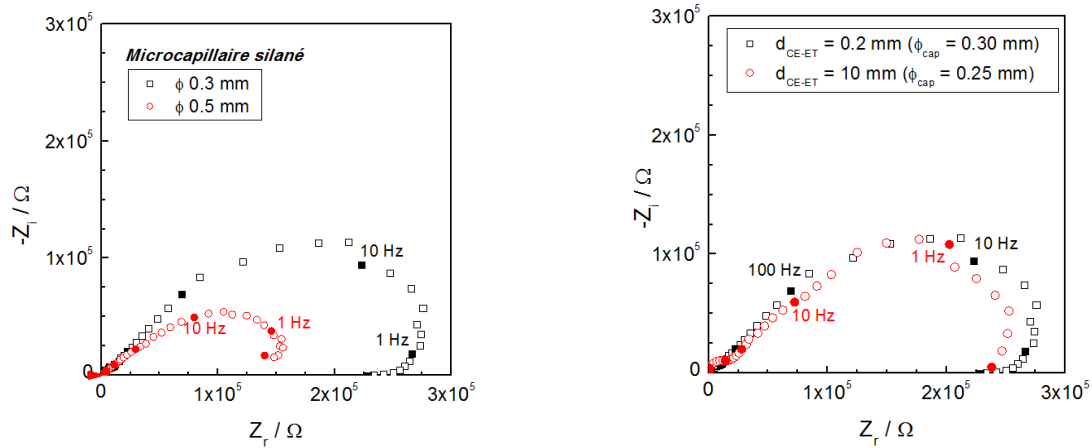


Figure 5. Diagrammes de Nyquist pour les mesures de corrosion de cuivre dans 0.1 M NaCl avec la microcellule. Gauche – Effet du diamètre du microcapillaire, Droite – Effet de la distance entre la contre électrode et l'électrode de travail.

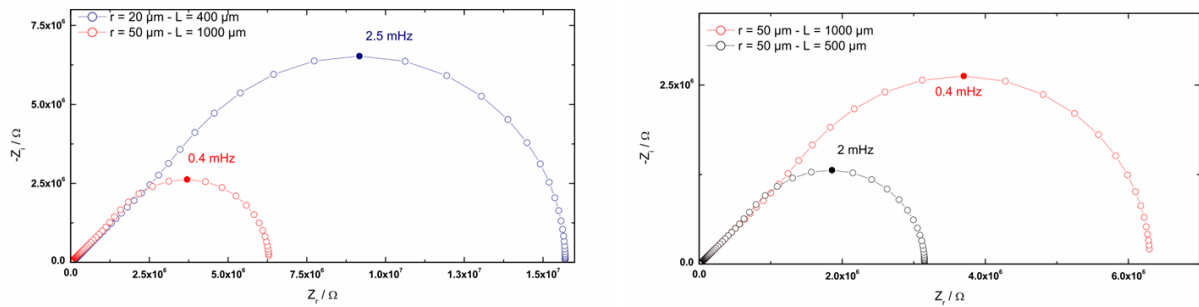


Figure 6. Modélisation des mesures d'impédance avec microcellule. Gauche – Influence du diamètre du microcapillaire, Droite – Influence de la distance entre la contre électrode et l'électrode de travail.

3.4. Comparaison entre mesure de corrosion globale et mesure de corrosion locale

L'utilisation de méthodes de microélectrochimie à l'étude de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,1 M permet d'obtenir des informations sur les processus électrochimiques et

physicochimiques. L'objectif est maintenant de comparer les données obtenues avec une électrode conventionnelle avec celles obtenues avec un microcapillaire. Les diagrammes de Bode pour une électrode massive et avec des microcapillaires de différents diamètres sont reportés sur la figure 7.

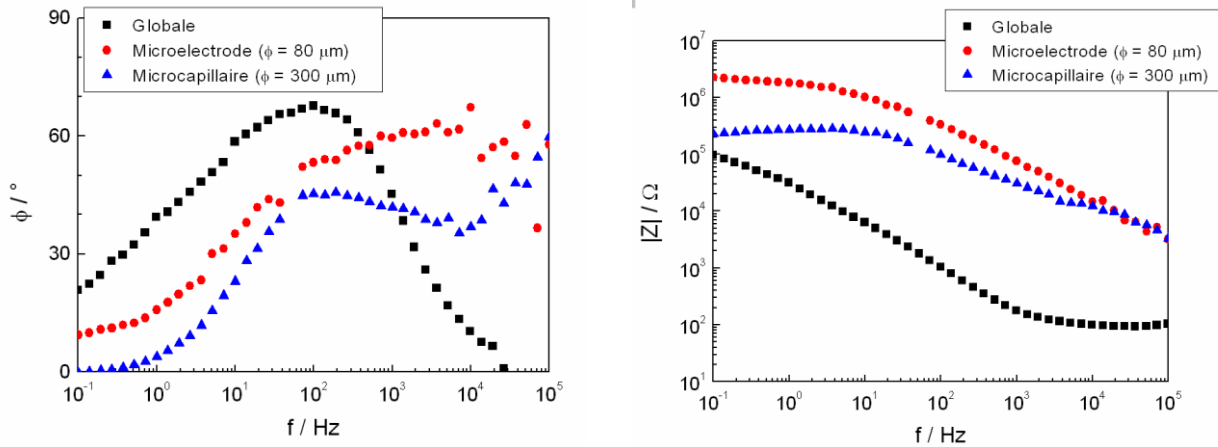


Figure 7. Comparaison des mesures d'impédance électrochimique de corrosion du cuivre dans 0.1 M NaCl. Gauche – Diagramme Bode – Phase, Droite – Diagramme Bode – Module.

A partir de cette figure il est possible d'observer un comportement différent entre les mesures globales et locales. Sur la mesure globale, la cinétique de transfert de charge est trop rapide pour pouvoir être observée. Inversement, l'utilisation du microcapillaire ou d'une microélectrode permettent de mieux mettre en évidence sur un domaine restreint, cette contribution HF. En haute fréquence, le comportement de la microcellule est similaire à celui d'une microélectrode conventionnelle [18]. Dans le cas de la mesure avec la microcellule, l'impédance de diffusion observée est similaire à la diffusion dans une couche mince d'épaisseur finie. Cela est dû au processus de corrosion du cuivre en milieu chlorure qui s'accompagne de la formation d'un film mince de produits de corrosion à la surface de l'électrode. Qualitativement, la forme du diagramme dans ce domaine de fréquences est similaire à ce qu'on observe pour la diffusion d'une espèce soluble à une électrode tournante. À partir du facteur de diffusion K , défini par l'expression $K = \delta \cdot \frac{\omega}{D} \sqrt{\frac{2}{\omega}}$, la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion δ peut être estimée [19]. La valeur de K est déterminée à partir de la valeur de la pulsation ω où la partie imaginaire de l'impédance est maximum,

$K \cdot \omega^{1/2} = 2.2541725$ [19]. La table 1 résume les valeurs de K et δ obtenues dans nos expériences en supposant une valeur du coefficient de diffusion $D = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le film de CuCl.

<i>Diamètre du capillaire / mm</i>	<i>Distance CE-ET / mm</i>	<i>K / s^{1/2}</i>	<i>$\delta / \mu\text{m}$</i>
0,500	0,2	0,397	7,16
0,300	0,2	0,205	3,69
0,300	10	0,763	13,8

Table 1. Valeurs du facteur de diffusion et de l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction du diamètre et de la distance entre el contre électrode et l'électrode de travail.

Ces valeurs montrent que l'épaisseur de la couche formée est de quelques micromètres [20,21]. Cependant, on remarque que pour deux distances différentes entre l'électrode de travail et la contre électrode, l'estimation de l'épaisseur varie significativement. Ceci est dû au glissement en fréquence associé à la distance entre les deux électrodes.

4. Conclusions

Cette étude a permis de montrer que le comportement électrochimique du cuivre en milieu chlorure peut être étudié en utilisant des mesures conventionnelles sur une électrode de grande dimension et sur des microsystèmes.

L'utilisation de microélectrodes ou de microcellules permet de mettre en évidence les mêmes processus que sur une électrode globale, validant ainsi le principe de comparaison des résultats entre les mesures locales et les mesures globales. De plus, les résultats obtenus sont en très bon accord avec les simulations numériques.

Il faut cependant noter que la technique de la microcellule fait apparaître un glissement en fréquence associé aux processus physico-chimiques, facilement visible dans le domaine des basses fréquences.

D'un point de vue pratique, la microcellule permet de faire des mesures locales d'impédance en isolant un petit domaine du reste de la surface. Cette approche présente à la

fois un avantage et un inconvénient : il est possible de choisir et d'isoler la zone d'intérêt mais on supprime aussi tous les phénomènes de couplages possibles avec la surface environnante.

Remerciements

M. Sánchez exprime ici sa gratitude au Ministère de Science et de Technologie d'Espagne pour l'attribution du contrat post-doctorale.

Références

- [1] M. Keddam, N. Portail, D. Trinh, V. Vivier, *ChemPhysChem*. 10 (2009) 3175-3182
- [2] F. Zou, D. Thierry, H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1957-1965.
- [3] E. Bayet, F. Huet, M. Keddam, K. Ogle, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L87-L90.
- [4] G. Baril, C. Blanc, M. Keddam, N. Pébère, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B488-B493.
- [5] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, V. Vivier, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7539-7548.
- [6] V. Vivier, *Actualite Chimique* 322 (2008) 35-40.
- [7] M. M. Lohrengel, *Corr. Eng. Sci. Tech.* 39 (2004) 53-58.
- [8] K. Štulík, C. Amatore, K. Holub, V. Mareček, W. Kutner, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1483-1492.
- [9] H. Böhni, T. Suter, F. Assi, *Surf. Coatings Tech.* 130 (2000) 80-86.
- [10] T. Suter, H. Böhni, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 191-199.
- [11] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1268-1288.
- [12] H. Böhni, T. Suter, A. Schreyer, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1361-1368.
- [13] T. Suter, H. Böhni, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3275-3280.

- [14] M. M. Lohrengel, S. Heiroth, K. Kluger, M. Pilaski, B. Walther, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1431–1436.
- [15] J. B. Jorcin, H. Krawiec, N. Pébère, V. Vignal, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5775–5781.
- [16] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, H. Perrot, N. Portail, P. Rousseau, V. Vivier, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B68-B74.
- [17] B. Trachli, « Etude sur la corrosion sur cuivre en milieu NaCl 0.5 M et sa protection par des inhibiteurs organiques et des films polymères obtenus par électropolymérisation », Thèse Doctoral, Paris 2001.
- [18] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, H. Takenouti, V. Vivier, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20478-20485.
- [19] J. L. Dawson, D. G. John, *J. Electroanal. Chem.* 110 (1980) 37 – 47.
- [20] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 374.
- [21] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 384.